

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-207296

(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-341741

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 07.11.2001

(72)Inventor : KONNO KEIJI  
KAWAGUCHI KAZUO  
TANAKA MASATO  
KOBAYASHI YASUTAKA  
HAYASHI AKIHIRO  
SUGITA HIKARI  
HASHIGUCHI YUICHI

(30)Priority

Priority number : 2000339982 Priority date : 08.11.2000 Priority country : JP

**(54) COMPOSITION FOR RESIST LOWER LAYER FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND RESIST LOWER FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for a resist lower layer film having preferable gas permeability, excellent adhesiveness with a resist film and excellent durability against a developer for the development of the resist film and to provide a method for manufacturing the composition, the resist lower layer film and a method for manufacturing the film.

**SOLUTION:** The composition for a resist lower layer film contains a film forming component consisting of a specified silane compound and a hydrolyzed product and/or condensed product of another specified silane compound containing heat decomposable organic groups. When the composition is heated, the film forming component is hardened while the heat decomposable organic groups produce gas to form a porous silica film. The decomposition temperature of the heat decomposable organic groups is preferably 200 to 400°C. The density of the resist lower film to be formed is preferably 0.7 to 1.8 g/cm<sup>3</sup>. The resist lower film is formed by heating the thin film of the above composition at a temperature equal to or higher than the decomposition temperature of the heat decomposable organic groups.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

15.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It comes to contain the film formation component which consists of hydrolyzate of the pyrolysis nature machine content silane compound (B) expressed with the silane compound (A) and the following general formula (B) which are expressed with the following general formula (A), and/or its condensate. With heating The constituent for resist lower layer film characterized by forming the porosity silica film by a pyrolysis nature machine content silane compound's (B's)'s generating gas, and forming a hole while a film formation component hardens.

[Formula 1]

一般式 (A)  $R^1_a Si(OR^2)_{4-a}$

[R1 shows a hydrogen atom, a fluorine atom, or a univalent organic radical (however, the pyrolysis nature organic radical defined as R3 of the after-mentioned general formula (B) is removed.), R2 shows a univalent organic radical, and a expresses the integer of 0-3. ]

[Formula 2]

一般式 (B)  $R^3_b Si(OR^4)_{4-b}$

(R3 shows the univalent pyrolysis nature organic radical decomposed at 200-400 degrees C, R4 shows a univalent organic radical, and b expresses the integer of 1-3.)

[Claim 2] a pyrolysis nature machine content silane compound (B) -- a general formula (B) -- setting -- R3 The pyrolysis nature organic radical containing the aliphatic series radical of the pyrolysis nature organic radical containing an annular aliphatic series radical, the shape of a straight chain of carbon numbers 6-25, and the letter of branching, Or the constituent for resist lower layer film according to claim 1 characterized by being the silane compound which is a pyrolysis nature organic radical containing the aliphatic series polyether chain which has the ether linkage content repeat unit of carbon numbers 2-12.

[Claim 3] The constituent for resist lower layer film according to claim 1 or 2 characterized by containing further the acid generating compound which generates an acid with either [ at least ] the exposure of ultraviolet radiation, or heating.

[Claim 4] The manufacture approach of the constituent for resist lower layer film characterized by having the process which carries out hydrolysis and partial condensation of a silane compound (A) according to claim 1 and the pyrolysis nature machine content silane compound (B) under existence of water and a catalyst into an organic solvent.

[Claim 5] it hardens by heating the thin film formed with the constituent for resist lower layer film according to claim 1 to 3, and forms -- having -- a consistency -- 0.7 - 1.8 g/cm<sup>3</sup> it is -- resist lower layer film characterized by consisting of porosity silica film.

[Claim 6] By forming a thin film with the constituent for resist lower layer film according to claim 1 to 3, and heating this thin film to the temperature more than the decomposition temperature of the pyrolysis nature organic radical of the pyrolysis nature machine content silane compound (B) contained in the constituent concerned The manufacture approach of the resist lower layer film characterized by forming the porosity silica film by generating gas and forming a hole while stiffening a film formation component.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In case this invention forms a resist pattern in the base for processing, it relates to the resist lower layer film and its manufacture approach at the constituent for resist lower layer film for forming the lower layer film used as the substrate and its manufacture approach, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the pattern formation in manufacture of the component for semi-conductors etc., necessary micro processing is performed to the base for processing which consists of an organic material or an inorganic material by the pattern replica method which applies a lithography technique, a resist development process, and an etching technique. However, an error (deviation) may arise in the dimension of a pattern under the effect of the standing wave of the light which it becomes difficult to imprint the pattern of an optical mask on the resist film in an exposure process at accuracy, for example, is form into the resist film in the micro-processing process over the base for processing as high integration of the semiconductor device in the circuit board etc. progresses. And in order to mitigate the effect of such a standing wave, forming an antireflection film between the resist film and the front face of the base for processing is known.

[0003] Although a resist pattern is used as a mask at the process which, on the other hand, processes the base for processing with which silicon oxide, an inorganic interlayer insulation film, etc. were formed, it becomes difficult to perform necessary micro processing, without being unable to obtain sufficient mask engine performance for the resist film concerned, since it is required to make thickness of the resist film small with detailed-izing of a pattern, consequently giving a damage to the base for processing. Then, a resist pattern is imprinted for an oxide film and the lower layer film for interlayer insulation film processing to be formed on the oxide film of the base which is an object for processing, and the process which carries out dry etching of an oxide film or the interlayer insulation film is performed, using the lower layer film for processing concerned as a mask. It is the film with which the lower layer film for processing is formed here at the lower layer of what serves as a lower layer antireflection film, or an antireflection film. since [ appropriate ] it is alike and the etch rate of the resist film and the lower layer film for processing approximates in this process, forming the mask layer for processing the lower layer film itself for processing concerned between the resist film and the lower layer film for processing is proposed. The approach of specifically forming the multilayer structure which carries out the laminating of the lower layer film for processing, the mask for lower layer film processing, and the resist film to this order, and becomes on an oxide film is proposed.

[0004] Although the thing to the surface resist film is the wet process which generally used the developer, the process which forms a pattern in each class in the multilayer structure of such a configuration In order for the thing to the layer below the lower layer film for processing to be the dry process which used etching gas and to etch selectively the mask for lower layer film processing, and the lower layer film for processing Usually, in order to form the pattern of the mask for lower layer film processing, an alkyl fluorine system type of gas is used, in order to form the pattern of the lower layer film for processing, an etching gas kind is changed and ashing using oxygen gas is performed.

[0005] However, in the process which carries out ashing of this lower layer film for processing, it is difficult to destroy the mask for lower layer film processing concerned, and to form a detailed pattern in accuracy. When the cause was studied, it became clear that it was a reason for the consistency of the mask for lower layer film processing concerned to be high, and not to have sufficient gas permeability. Moreover, the thing for which a good resist pattern without skirt length etc. is formed as other properties to the mask for lower

layer film processing, Although it is required that it has mask engine performance sufficient as a mask for processing for excelling in adhesion with a resist and the lower layer film for processing and that it should have the preservation stability excellent in the solution which forms the mask for lower layer film processing concerned in a list, the ingredient which fills these all is not known.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made based on the above situations, and the object is to offer the constituent for resist lower layer film which was excellent in adhesion with the resist film, and was excellent in the resistance over the developer with which the development of the resist film is presented, and its manufacture approach while having good gas permeability. Other objects of this invention are to offer the resist lower layer film which was excellent in adhesion with the resist film, and was excellent in the resistance over the developer with which the development of the resist film is presented, and its manufacture approach while having good gas permeability.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The constituent for resist lower layer film of this invention comes to contain the film formation component which consists of hydrolyzate of the pyrolysis nature machine content silane compound (B) expressed with the silane compound (A) and the following general formula (B) which are expressed with the following general formula (A), and/or its condensate. With heating While a film formation component hardens, by a pyrolysis nature machine content silane compound's (B's)'s generating gas, and forming a hole, it is characterized by forming the porosity silica film.

[0008]

[Formula 3]

一般式 (A)  $R^1_a Si (OR^2)_{4-a}$

[R1 shows a hydrogen atom, a fluorine atom, or a univalent organic radical (however, the pyrolysis nature organic radical defined as R3 of the after-mentioned general formula (B) is removed.), R2 shows a univalent organic radical, and a expresses the integer of 0-3. ]

[0009]

[Formula 4]

一般式 (B)  $R^3_b Si (OR^4)_{4-b}$

(R3 shows the univalent pyrolysis nature organic radical decomposed at 200-400 degrees C, R4 shows a univalent organic radical, and b expresses the integer of 1-3.)

[0010] In the above-mentioned constituent for resist lower layer film a pyrolysis nature machine content silane compound (B) It sets to a general formula (B) and is R3. The pyrolysis nature organic radical containing the aliphatic series radical of the pyrolysis nature organic radical containing an annular aliphatic series radical, the shape of a straight chain of carbon numbers 6-25, and the letter of branching, Or it is desirable that it is the silane compound which is a pyrolysis nature organic radical containing the aliphatic series polyether chain which has the ether linkage content repeat unit of carbon numbers 2-12.

[0011] As for the above-mentioned constituent for resist lower layer film, it is desirable to contain further the acid generating compound which generates an acid with either [ at least ] the exposure of ultraviolet radiation or heating.

[0012] The manufacture approach of the constituent for resist lower layer film of this invention is characterized by having the process which carries out hydrolysis and partial condensation of the above-mentioned silane compound (A) and the pyrolysis nature machine content silane compound (B) under existence of water and a catalyst into an organic solvent.

[0013] the resist lower layer film of this invention is hardened by heating the thin film formed with the above-mentioned constituent for resist lower layer film, and is formed -- having -- a consistency -- 0.7 - 1.8 g/cm<sup>3</sup> it is -- it is characterized by consisting of porosity silica film.

[0014] By forming a thin film with the above-mentioned constituent for resist lower layer film, and heating this thin film to the temperature more than the decomposition temperature of the pyrolysis nature organic radical of the pyrolysis nature machine content silane compound (B) contained in the constituent concerned, the manufacture approach of the resist lower layer film of this invention is characterized by manufacturing the porosity silica film by generating gas and forming a hole while it stiffens a film formation component.

[0015]

[Function] Although the above-mentioned constituent for resist lower layer film is used for formation of the substrate layer of the resist film formed in the base for processing Since the constituent concerned contains

the silane compound (B) containing a pyrolysis nature machine as a part of film formation component concerned the place containing the film formation component which consists of that to which hydrolysis and partial condensation of the silane compound were carried out, When a film formation component is hardened by heating, as a result of gas's occurring from the silane compound (B) concerned, the porosity silica film which has the comparatively low consistency in which a large number or a countless hole was formed is formed, and the resist lower layer film which has moderate gas permeability after all is formed. Therefore, this resist lower layer film can attain necessary vapor etching certainly and easily to the lower layer lower layer film for processing, when etching gas fully penetrates.

[0016] Moreover, the above-mentioned constituent for resist lower layer film has high adhesion with a resist, though it is porosity, since it is what a film formation component becomes from specific hydrolyzate and/or a specific condensate with a silane compound, and it has resistance big enough to the oxygen gas for ashing for removing a resist developer and a resist, the resist lower layer film with which a resist pattern with high repeatability is formed in the resist film can be formed, and the outstanding preservation stability is acquired.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail. The constituent for resist lower layer film of this invention is constituted by the film formation component with a specific silane compound (A) and the pyrolysis nature machine content silane compound (B) which has a pyrolysis nature organic radical.

[0018] In this invention, the hydrolyzate of both of a pyrolysis nature machine content silane compound (B) to whom it is expressed with the silane compound (A) and the above-mentioned general formula (B) which are expressed with the above-mentioned general formula (A) as a film formation component of the constituent for resist lower layer film, and/or its condensate are used.

[0019] It sets to the general formula (A) concerning a silane compound (A), and is R1. It is a hydrogen atom, a fluorine atom, or a univalent organic radical, and is R2. It is a univalent organic radical and an aryl group, an alkyl group, a glycidyl group, etc. can be mentioned as an example of a univalent organic radical. R1 [ however, ] the case where it is a univalent organic radical -- the organic radical concerned -- R3 of a general formula (B) \*\*\*\*\* -- they are things other than the pyrolysis nature organic radical defined, i.e., things other than the univalent pyrolysis nature organic radical decomposed at 200-400 degrees C. As an example of an alkyl group, the alkyl group of the carbon numbers 1-5, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, can be mentioned here. Even if these alkyl groups are straight chains-like, they may be the alkyl group fluoride by which you could branch and a part or all of a hydrogen atom was further permuted by the fluorine atom. Moreover, as an example of an aryl group, a phenyl group, a naphthyl group, a tosyl group, an ethyl phenyl group, a chlorophenyl radical, a BUROMO phenyl group, a fluoro phenyl group, etc. can be mentioned.

[0020] As an example of a silane compound (A) expressed with a general formula (A), following silane compound (1) - (5) can be mentioned.

Silane compound (1)

It sets to a general formula (A) and a is 1 and R1. A hydrogen atom or a fluorine atom, and R2 As an example of silane \*\*\*\*\* which is the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1-5 For example, trimethoxysilane, triethoxysilane, tree n-propoxysilane, Tree iso-propoxysilane, tree n-butoxysilane, tree sec-butoxysilane, Tree tert-butoxysilane, triphenoxysilane, fluoro trimethoxysilane, Fluoro triethoxysilane, fluoro tree n-propoxysilane, Fluoro tree iso-propoxysilane, fluoro tree n-butoxysilane, fluoro tree sec-butoxysilane, fluoro tree tert-butoxysilane, fluoro triphenoxysilane, etc. can be mentioned.

[0021] Silane compound (2)

It sets to a general formula (A) and a is 0 and R2. As an example of silane \*\*\*\*\* which is the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1-5, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra--n-propoxysilane, tetra--iso-propoxysilane, a tetra--n-butoxy run, tetra--sec-butoxysilane, tetra--tert-butoxysilane, a tetra-phenoxy silane, etc. can be mentioned, for example.

[0022] Silane compound (3)

It sets to a general formula (A) and a is 1 and R1. The alkyl group or permutation alkyl group of carbon numbers 1-5, It is a vinyl group or a phenyl group, and is R2. As an example of silane \*\*\*\*\* which is the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1-5 For example, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl tree n-propoxysilane, Methyl tree iso-propoxysilane, methyl tree n-butoxysilane, Methyl tree sec-butoxysilane, methyl tree tert-butoxysilane, Methyl triphenoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, Ethyl tree n-propoxysilane, ethyl tree iso-propoxysilane, Ethyl tree n-butoxysilane,

ethyl tree sec-butoxysilane, Ethyl tree tert-butoxysilane, ethyl triphenoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyl tree n-propoxysilane, Vinyl tree iso-propoxysilane, vinyl tree n-butoxysilane, Vinyl tree sec-butoxysilane, vinyl tree tert-butoxysilane, Vinyl triphenoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tree n-propoxysilane, n-propyl tree iso-propoxysilane, n-propyl tree n-butoxysilane, n-propyl tree sec-butoxysilane, n-propyl tree tert-butoxysilane, n-propyl triphenoxysilane, iso-propyltrimethoxysilane, iso-propyl triethoxysilane, iso-propyl tree n-propoxysilane, iso-propyl tree iso-propoxysilane, iso-propyl tree n-butoxysilane, iso-propyl tree sec-butoxysilane, iso-propyl tree tert-butoxysilane, iso-propyl triphenoxysilane, [0023] n-butyltrimethoxysilane, n-butyltriethoxysilane, n-butyl tree n-propoxysilane, n-butyl tree iso-propoxysilane, n-butyl tree n-butoxysilane, n-butyl tree sec-butoxysilane, n-butyl tree tert-butoxysilane, n-butyl triphenoxysilane, sec-butyltrimethoxysilane, sec-butyl-iso-triethoxysilane, sec-butyl-tree n-propoxysilane, sec-butyl-tree iso-propoxysilane, sec-butyl-tree n-butoxysilane, sec-butyl-tree sec-butoxysilane, sec-butyl-tree tert-butoxysilane, sec-butyl-triphenoxysilane, tert-butyltrimethoxysilane, tert-epoxybutyltriethoxysilane, tert-butyl tree n-propoxysilane, tert-butyl tree iso-propoxysilane, tert-butyl tree n-butoxysilane, tert-butyl tree sec-butoxysilane, tert-butyl tree tert-butoxysilane, tert-butyl triphenoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Phenyltriethoxysilane, phenyl tree n-propoxysilane, Phenyl tree iso-propoxysilane, phenyl tree n-butoxysilane, Phenyl tree sec-butoxysilane, phenyl tree tert-butoxysilane, Phenyl triphenoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-truffe ROROPURO pill trimethoxysilane, gamma-truffe ROROPURO pill triethoxysilane, etc. can be mentioned.

#### [0024] Silane compound (4)

It sets to a general formula (A) and a is 2 and R1. The alkyl group or permutation alkyl group of carbon numbers 1-5, It is a vinyl group or a phenyl group, and is R2. As an example of silane \*\*\*\*\* which is the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1-5 For example, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, dimethyl-G n-propoxysilane, Dimethyl-G iso-propoxysilane, dimethyl-G n-butoxysilane, Dimethyl-G sec-butoxysilane, dimethyl-G tert-butoxysilane, A JIMECHIRUJI phenoxy silane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, Diethyl-G n-propoxysilane, diethyl-G iso-propoxysilane, Diethyl-G n-butoxysilane, diethyl-G sec-butoxysilane, Diethyl-G tert-butoxysilane, a JIECHIRUJI phenoxy silane, G n-propyl dimethoxysilane, di-n-propyl diethoxysilane, G n-propyl-G n-propoxysilane, G n-propyl-G iso-propoxysilane, G n-propyl-G n-butoxysilane, G n-propyl-G sec-butoxysilane, G n-propyl-G tert-butoxysilane, a G n-propyl-G phenoxy silane, G iso-propyl dimethoxysilane, G iso-propyl diethoxysilane, G iso-propyl-G n-propoxysilane, G iso-propyl-G iso-propoxysilane, G iso-propyl-G n-butoxysilane, G iso-propyl-G sec-butoxysilane, G iso-propyl-G tert-butoxysilane, a G iso-propyl-G phenoxy silane, [0025] Di-n-butyl dimethoxysilane, di-n-butyl diethoxysilane, Di-n-butyl-G n-propoxysilane, di-n-butyl-G iso-propoxysilane, Di-n-butyl-G n-butoxysilane, di-n-butyl-G sec-butoxysilane, Di-n-butyl-G tert-butoxysilane, a di-n-butyl-G phenoxy silane, G sec-butyl dimethoxysilane, G sec-butyl diethoxysilane, G sec-butyl-G n-propoxysilane, G sec-butyl-G iso-propoxysilane, G sec-butyl-G n-butoxysilane, G sec-butyl-G sec-butoxysilane, G sec-butyl-G tert-butoxysilane, a G sec-butyl-G phenoxy silane, G tert-butyl dimethoxysilane, G tert-butyl diethoxysilane, G tert-butyl-G n-propoxysilane, G tert-butyl-G iso-propoxysilane, G tert-butyl-G n-butoxysilane, G tert-butyl-G sec-butoxysilane, G tert-butyl-G tert-butoxysilane, a G tert-butyl-G phenoxy silane, Diphenyldimethoxysilane, a diphenyl-G ethoxy silane, diphenyl-G n-propoxysilane, Diphenyl-G iso-propoxysilane, diphenyl-G n-butoxysilane, Diphenyl-G sec-butoxysilane, diphenyl-G tert-butoxysilane, A diphenyl JIFENOKI gardenia fruit run, divinyl dimethoxysilane, JI gamma-aminopropyl dimethoxysilane, JI gamma-aminopropyl diethoxysilane, JI gamma-glycidoxypropyldimethoxysilane, JI gamma-glycidoxy propyl diethoxysilane, JI gamma-truffe ROROPURO pill dimethoxysilane, JI gamma-truffe ROROPURO pill diethoxysilane, etc. can be mentioned.

#### [0026] Silane compound (5)

It sets to a general formula (A) and a is 3 and R1. The alkyl group or permutation alkyl group of carbon numbers 1-5, It is a vinyl group or a phenyl group, and is R2. As an example of silane \*\*\*\*\* which is the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1-5 For example, trimethyl monochrome methoxysilane, a trimethyl monochrome ethoxy silane, Trimethyl monochrome-n-propoxysilane, trimethyl monochrome-iso-propoxysilane, A trimethyl monochrome-n-butoxy gardenia fruit run, a trimethyl monochrome-sec-butoxy gardenia fruit run, A trimethyl monochrome-tert-butoxy gardenia fruit run, a trimethyl monochrome phenoxy silane, Triethyl mono-methoxysilane, a triethyl mono-ethoxy silane, triethyl mono--n-propoxysilane, Triethyl mono--iso-propoxysilane, triethyl mono--n-butoxysilane, Triethyl mono--sec-

butoxysilane, triethyl mono--tert-butoxysilane, A triethyl mono-phenoxy silane, tree n-propyl mono--n-propyl methoxysilane, A tree n-propyl mono--n-ethoxy silane, tree n-propyl mono--n-propoxysilane, Tree iso-propyl mono--n-propoxysilane, tree n-propyl mono--n-butoxysilane, Tree n-propyl mono--tert-butoxysilane, tree n-propyl mono--sec-butoxysilane, A tree n-propyl mono-phenoxy silane, tree iso-propyl mono-methoxysilane, Tree iso-propyl mono--n-propoxysilane, tree iso-propyl mono--iso-propoxysilane, Tree iso-propyl mono--n-butoxysilane, tree iso-propyl mono--sec-butoxysilane, Tree iso-propyl mono--tert-butoxysilane, a tree iso-propyl mono-phenoxy silane, Triphenyl mono-methoxysilane, a triphenyl mono-ethoxy silane, Triphenyl mono--n-propoxysilane, triphenyl mono--iso-propoxysilane, Triphenyl mono--n-butoxysilane, triphenyl mono--sec-butoxysilane, triphenyl mono--tert-butoxysilane, a triphenyl mono-phenoxy silane, etc. can be mentioned.

[0027] Things desirable as a silane compound (2) among more than are a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra--n-propoxysilane, tetra--iso-propoxysilane, and a tetra-phenoxy silane. A thing desirable as a silane compound (3) Methyl trimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, methyl tree n-propoxysilane, methyl tree iso-propoxysilane, Ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, iso-propyltrimethoxysilane, iso-propyl triethoxysilane, n-butyltrimethoxysilane, They are n-butyltriethoxysilane, iso-butyltrimethoxysilane, iso-epoxybutyltriethoxysilane, tert-butyltrimethoxysilane, tert-epoxybutyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, and phenyltriethoxysilane. Things desirable as a silane compound (4) are dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, and diphenyl diethoxysilane. Things desirable as a silane compound (5) are trimethyl monochrome methoxysilane, a trimethyl monochrome ethoxy silane, triethyl mono-methoxysilane, a triethyl mono-ethoxy silane, triphenyl mono-methoxysilane, and a triphenyl mono-ethoxy silane.

[0028] The above silane compound (A) may use together not only one sort but two sorts or more. And in using the dialkoxy silane the mono-alkoxysilane whose value of a in a general formula (A) is the silane compound (A) of 2, or whose value of a is the silane compound (A) of 3, in order to obtain the constituent which has required hardenability, it is desirable to use together any one sort of the tetra-alkoxysilane whose value of a is the silane compound (A) of 0-1, and trialkoxysilane, or two sorts or more. In this case, let the rate of the mono-alkoxysilane or the dialkoxy silane which can be set be the range of 1 - 50 mass % of the whole silane compound (A). Moreover, when using two or more sorts of silane compounds (A) of an except in this case, especially that relative rate is not limited. In addition, when the constituent which has required hardenability is obtained according to the class of pyrolysis nature machine content silane compound (B) mentioned later, it is also possible to use only mono-alkoxysilane or a dialkoxy silane as a silane compound (A).

[0029] In addition to what is depended on the above-mentioned silane compound (A) as a silane compound which constitutes a film formation component, in this invention, the hydrolyzate of the pyrolysis nature machine content silane compound (B) expressed with the above-mentioned general formula (B) and/or its condensate are used as an indispensable component. It sets to the above-mentioned general formula (B), and is the pyrolysis nature organic radical R3. The univalent organic radical decomposed at 200 degrees C - 400 degrees C is shown, and, specifically, the alkyl group of carbon numbers 6-25, the radical containing an annular aliphatic series radical, or the radical containing the aliphatic series polyether chain which has the ether group content repeat unit of carbon numbers 2-12 is shown.

[0030] It sets to a general formula (B) and is R3. In using the silane compound whose decomposition temperature is a less than 200-degree C radical In order to generate gas before a film formation component hardens, a necessary hole is not formed in the film, but on the other hand, if the silane compound with which the decomposition temperature of a pyrolysis nature organic radical exceeds 400 degrees C is used, the silane compound concerned Since hardening of a film formation component advances substantially before it generates gas, it is difficult for a paint film to form a hole, therefore in any case, it is difficult to obtain the resist lower layer film which has necessary gas permeability. Although the example of a pyrolysis nature machine content silane compound (B) is shown below, these may use together one sort or two sorts or more.

[0031] Pyrolysis nature organic radical R3 When it is the alkyl group of carbon numbers 6-25, as straight chain-like \*\*, the alkyl group concerned may be a letter of branching, and can mention a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, the dodecyl, an octadecyl radical, etc. as the example. As an example of the silane compound in this case (B) For example, hexyl trimethoxysilane, hexyl triethoxysilane, A hexyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, heptyl trimethoxysilane, heptyl triethoxysilane, A heptyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, octyl trimethoxysilane, octyl triethoxysilane, An octyl



TORIBUTOKI gardenia fruit run, nonyl trimethoxysilane, nonyl triethoxysilane, NONIRUTORI butoxysilane, decyltrimethoxysilane, decyltriethoxysilane, DESHIRUTORI butoxysilane, dodecyl trimethoxysilane, dodecyltriethoxysilane, a dodecyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, octadecyltrimethoxysilane, octadecyl triethoxysilane, an octadecyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, etc. can be mentioned. As a desirable thing, among these Hexyl trimethoxysilane, Hexyl triethoxysilane, heptyl trimethoxysilane, heptyl triethoxysilane, Octyl trimethoxysilane, octyl triethoxysilane, octyl trimethoxysilane, Octyl triethoxysilane, nonyl trimethoxysilane, nonyl triethoxysilane, Decyltrimethoxysilane, decyltriethoxysilane, dodecyl trimethoxysilane, dodecyltriethoxysilane, octadecyltrimethoxysilane, and octadecyl triethoxysilane can be mentioned.

[0032] R3 When it is a radical containing the aliphatic series polyether chain which has the ether linkage content repeat unit of carbon numbers 2-12 The radical concerned may be what has a functional group at the end. As the example A propyl group (polyethyleneoxy), A propyl group, a propyl group (polytetramethylene oxy-), (Polypropyleneoxy) (Polyethyleneoxy) An ethyl group, an ethyl group (polypropyleneoxy), an ethyl group (polytetramethylene oxy-), a methyl group (polyethyleneoxy), a methyl group (polypropyleneoxy), a methyl group, etc. can be mentioned.

[0033] As an example of the silane compound in this case (B) For example, (polyethyleneoxy propyl), trimethoxysilane, screw (polyethyleneoxy propyl) dimethoxysilane, Tris (polyethyleneoxy propyl) methoxysilane, triethoxysilane (polyethyleneoxy propyl), Screw (polyethyleneoxy propyl) diethoxysilane, a tris (polyethyleneoxy propyl) ethoxy silane, Trimethoxysilane, screw (polypropyleneoxy propyl) dimethoxysilane, (Polypropyleneoxy propyl) Tris (polypropyleneoxy propyl) methoxysilane, triethoxysilane (polypropyleneoxy propyl), Screw (polypropyleneoxy propyl) diethoxysilane, a tris (polypropyleneoxy propyl) ethoxy silane, Trimethoxysilane, screw (polytetramethylene oxy-propyl) dimethoxysilane, (Polytetramethylene oxy-propyl) Tris (polytetramethylene oxy-propyl) methoxysilane, triethoxysilane (polytetramethylene oxy-propyl), Screw (polytetramethylene oxy-propyl) diethoxysilane, a tris (polytetramethylene oxy-propyl) ethoxy silane, Trimethoxysilane, screw (polyethyleneoxy ethyl) dimethoxysilane, (Polyethyleneoxy ethyl) Tris (polyethyleneoxy ethyl) methoxysilane, triethoxysilane (polyethyleneoxy ethyl), Screw (polyethyleneoxy ethyl) diethoxysilane, a tris (polyethyleneoxy ethyl) ethoxy silane, Trimethoxysilane, screw (polypropyleneoxy ethyl) dimethoxysilane, (Polypropyleneoxy ethyl) Tris (polypropyleneoxy ethyl) methoxysilane, triethoxysilane (polypropyleneoxy ethyl), screw (polypropyleneoxy ethyl) diethoxysilane, a tris (polypropyleneoxy ethyl) ethoxy silane, [0034]

Trimethoxysilane, screw (polytetramethylene oxy-ethyl) dimethoxysilane, (Polytetramethylene oxy-ethyl) Tris (polytetramethylene oxy-ethyl) methoxysilane, triethoxysilane (polytetramethylene oxy-ethyl), Screw (polytetramethylene oxy-ethyl) diethoxysilane, a tris (polytetramethylene oxy-ethyl) ethoxy silane, Trimethoxysilane, screw (polyethylene oxymethyl) dimethoxysilane, (Polyethylene oxymethyl) Tris (polyethylene oxymethyl) methoxysilane, triethoxysilane (polyethylene oxymethyl), Screw (polyethylene oxymethyl) diethoxysilane, a tris (polyethylene oxymethyl) ethoxy silane, Trimethoxysilane, screw (polypropylene oxymethyl) dimethoxysilane, (Polypropylene oxymethyl) Tris (polypropylene oxymethyl) methoxysilane, triethoxysilane (polypropylene oxymethyl), Screw (polypropylene oxymethyl) diethoxysilane, a tris (polypropylene oxymethyl) ethoxy silane, Trimethoxysilane, screw (polytetramethylene oxymethyl) dimethoxysilane, (Polytetramethylene oxymethyl) Tris (polytetramethylene oxymethyl) methoxysilane, trimethoxysilane (polytetramethylene oxymethyl), Screw (polytetramethylene oxymethyl) dimethoxysilane, tris (polytetramethylene oxymethyl) methoxysilane, etc. can be mentioned.

[0035] As a desirable thing, among these Trimethoxysilane (polyethyleneoxy propyl), Triethoxysilane, trimethoxysilane (polypropyleneoxy propyl), (Polyethyleneoxy propyl) Triethoxysilane, trimethoxysilane (polytetramethylene oxy-propyl), (Polypropyleneoxy propyl) Triethoxysilane, trimethoxysilane (polyethyleneoxy ethyl), (Polytetramethylene oxy-propyl) Triethoxysilane, trimethoxysilane (polypropyleneoxy ethyl), (Polyethyleneoxy ethyl) Triethoxysilane, trimethoxysilane (polytetramethylene oxy-ethyl), (Polypropyleneoxy ethyl) Triethoxysilane, trimethoxysilane (polyethylene oxymethyl), (Polytetramethylene oxy-ethyl) Triethoxysilane, trimethoxysilane (polypropylene oxymethyl), (Polyethylene oxymethyl) (Polypropylene oxymethyl) Triethoxysilane, trimethoxysilane (polytetramethylene oxymethyl), trimethoxysilane (polytetramethylene oxymethyl), etc. can be mentioned.

[0036] R3 When it is a radical containing an annular aliphatic series radical, as an example of the radical concerned, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclo pentenyl radical, a cyclopentadienyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, a cyclo OKUTA dienyl radical, a cyclohexenyl group, an adamantyl radical, a bicyclo heptyl radical, a bicyclo heptenyl radical, etc. can be mentioned.



[0037] As an example of the silane compound in this case (B) For example, cyclo propyltrimethoxysilane, JISHIKURO propyl dimethoxysilane, Tricyclo propyl methoxysilane, cyclopropyl methyl trimethoxysilane, Screw (cyclopropyl methyl) dimethoxysilane, tris (cyclopropyl methyl) methoxysilane, Cyclo propylethyl trimethoxysilane, screw (cyclo propylethyl) dimethoxysilane, Tris (cyclo propylethyl) methoxysilane, cyclo butyltrimethoxysilane, JISHIKU lob chill dimethoxysilane, tricyclo butyl methoxysilane, Cyclo butyl methyl trimethoxysilane, screw (cyclo butyl methyl) dimethoxysilane, Tris (cyclo butyl methyl) methoxysilane, cyclo butyl ethyltrimethoxysilane, Screw (cyclo butyl ethyl) dimethoxysilane, tris (cyclo butyl ethyl) methoxysilane, Cyclopentyltrimethoxysilane, cyclopentyltriethoxysilane, Dicyclopentyl dimethoxysilane, dicyclopentyl diethoxysilane, Tricyclo pentyl methoxysilane, cyclopentyl methyl trimethoxysilane, Screw (cyclopentyl methyl) dimethoxysilane, tris (cyclopentyl methyl) methoxysilane, Cyclopentyl ethyltrimethoxysilane, screw (cyclopentyl ethyl) dimethoxysilane, Tris (cyclopentyl ethyl) methoxysilane, cyclo pentenyl trimethoxysilane, Cyclo pentenyl triethoxysilane, JISHIKURO pentenyl dimethoxysilane, JISHIKURO pentenyl diethoxysilane, tricyclo pentenyl methoxysilane, Cyclo pentenyl methyl trimethoxysilane, screw (cyclo pentenyl methyl) dimethoxysilane, Tris (cyclo pentenyl methyl) methoxysilane, cyclo pentenyl ethyltrimethoxysilane, screw (cyclo pentenyl ethyl) dimethoxysilane, tris (cyclo pentenyl ethyl) methoxysilane, [0038] Cyclopentadienyl trimethoxysilane, cyclopentadienyl triethoxysilane, Dicyclopentadienyl dimethoxysilane, dicyclopentadienyl diethoxysilane, Cyclopentadienyl methoxysilane, cyclopentadienyl methyl trimethoxysilane, Screw (cyclopentadienyl methyl) dimethoxysilane, tris (cyclopentadienyl methyl) methoxysilane, Cyclopentadienyl ethyltrimethoxysilane, screw (cyclopentadienyl ethyl) dimethoxysilane, Tris (cyclopentadienyl ethyl) methoxysilane, cyclohexyl trimethoxysilane, Cyclohexyl ethoxy silane, dicyclohexyl dimethoxysilane, Dicyclohexyl diethoxysilane, tricyclohexyl methoxysilane, Cyclohexyl methyl trimethoxysilane, screw (cyclohexyl methyl) dimethoxysilane, Tris (cyclohexyl methyl) methoxysilane, cyclohexyl ethyltrimethoxysilane, Screw (cyclohexyl ethyl) dimethoxysilane, tris (cyclohexyl ethyl) methoxysilane, Cycloheptyl trimethoxysilane, cycloheptyl triethoxysilane, JISHIKURO heptyldimethoxysilane, JISHIKURO heptyl diethoxysilane, Tricyclo heptyl methoxysilane, cycloheptyl methyl trimethoxysilane, Screw (cycloheptyl methyl) dimethoxysilane, tris (cycloheptyl methyl) methoxysilane, Cycloheptyl ethyltrimethoxysilane, screw (cycloheptyl ethyl) dimethoxysilane, Tris (cycloheptyl ethyl) methoxysilane, cyclo octyl trimethoxysilane, Cyclo octyl triethoxysilane, JISHIKU roke chill dimethoxysilane, JISHIKU roke chill diethoxysilane, tricyclo octyl methoxysilane, Cyclo octyl methyl trimethoxysilane, screw (cyclo octyl methyl) dimethoxysilane, Tris (cyclo octyl methyl) methoxysilane, cyclo octyl ethyltrimethoxysilane, screw (cyclo octyl ethyl) dimethoxysilane, tris (cyclo octyl ethyl) methoxysilane, [0039] Cyclohexenyl trimethoxysilane, cyclohexenyl triethoxysilane, JISHIKURO hexenyl dimethoxysilane, JISHIKURO hexenyl diethoxysilane, Tricyclo hexenyl methoxysilane, cyclohexenyl methyl trimethoxysilane, Screw (cyclohexenyl methyl) dimethoxysilane, tris (cyclohexenyl methyl) methoxysilane, Cyclohexenyl ethyltrimethoxysilane, screw (cyclohexenyl ethyl) dimethoxysilane, Tris (cyclohexenyl ethyl) methoxysilane, cyclo OKUTA dienyl trimethoxysilane, Cyclo OKUTA dienyl triethoxysilane, JISHIKUROOKUTA dienyl dimethoxysilane, JISHIKUROOKUTA dienyl diethoxysilane, tricyclo OKUTA dienyl methoxysilane, Cyclo OKUTA dienyl methyl trimethoxysilane, JI (cyclo OKUTA dienyl methyl) dimethoxysilane, Tris (cyclo OKUTA dienyl methyl) methoxysilane, cyclo OKUTA dienyl ethyltrimethoxysilane, Screw (cyclo OKUTA dienyl ethyl) dimethoxysilane, tris (cyclo OKUTA dienyl ethyl) methoxysilane, Adamanthyl trimethoxysilane, adamantyl triethoxysilane, JIADA man chill dimethoxysilane, JIADA man chill diethoxysilane, Thoria DAMAN chill methoxysilane, adamantyl methyl trimethoxysilane, Screw (adamanthyl methyl) dimethoxysilane, tris (adamanthyl methyl) methoxysilane, adamantyl ethyltrimethoxysilane, adamantyl ethyltriethoxysilane, a screw (ADAMANCHIRUECHI \*\*) Dimethoxysilane, screw (adamanthyl ethyl) diethoxysilane, tris (adamanthyl ethyl) methoxysilane, a tris (adamanthyl ethyl) ethoxy silane, [0040] Bicyclo heptyl trimethoxysilane, bicyclo heptyl triethoxysilane, JIBISHI clo heptyldimethoxysilane, JIBISHI clo heptyl diethoxysilane, TORIBI cycloheptyl methoxysilane, bicyclo heptyl methyl trimethoxysilane, Screw (bicyclo heptyl methyl) dimethoxysilane, tris (bicyclo heptyl methyl) methoxysilane, Bicyclo heptyl ethyltrimethoxysilane, screw (bicyclo heptyl ethyl) dimethoxysilane, Tris (bicyclo heptyl ethyl) methoxysilane, bicyclo heptenyl trimethoxysilane, Bicyclo heptenyl triethoxysilane, JIBISHI clo heptenyl dimethoxysilane, JIBISHI clo heptenyl diethoxysilane, TORIBI cycloheptenyl methoxysilane, Bicyclo heptenyl methyl trimethoxysilane, screw (bicyclo heptenyl methyl) dimethoxysilane, Tris (bicyclo heptenyl methyl) methoxysilane, bicyclo heptenyl ethyltrimethoxysilane, screw (bicyclo heptenyl ethyl) dimethoxysilane, tris (bicyclo heptenyl ethyl) methoxysilane, etc. can be mentioned.

[0041] As a desirable thing, among these Cyclopentyltrimethoxysilane, Dicyclopentyl dimethoxysilane,

cyclopentyl methyl trimethoxysilane, Screw (cyclopentyl methyl) dimethoxysilane, cyclo pentenyl trimethoxysilane, JISHIKURO pentenyl dimethoxysilane, cyclopentadienyl trimethoxysilane, Dicyclopentadienyl dimethoxysilane, cyclohexyl tri-methoxy silane, Dicyclohexyl dimethoxysilane, cycloheptyl trimethoxysilane, JISHIKURO heptyldimethoxysilane, cyclo octyl trimethoxysilane, JISHIKURO chill dimethoxysilane, cyclohexenyl trimethoxysilane, JISHIKURO hexenyl dimethoxysilane, cyclo OKUTA dienyl trimethoxysilane, JISHIKUROOKUTA dienyl dimethoxysilane, adamantyl trimethoxysilane, JIADA man chill dimethoxysilane, adamantyl methyl trimethoxysilane, Screw (adamantyl methyl) dimethoxysilane, adamantyl ethyltrimethoxysilane, bicyclo heptenyl trimethoxysilane, bicyclo heptenyl triethoxysilane, JIBISHI clo heptenyl dimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0042] The general range of the relative rate of the silane compound (A) which constitutes a film formation component in this invention, and a pyrolysis nature machine content silane compound (B) That what is necessary is just to consider as the range where the constituent with which the porosity silica film which has properties, such as gas permeability needed, is formed is obtained therefore, although the concrete range changes also with classes of each silane compound For example, it is 30-95:10-70 both in quality and in quantity, and it is desirable that it is 50-90:10-50, and it is especially desirable that it is 70-90:10-30. As a result of the rate of a pyrolysis nature machine content silane compound (B) becoming [ too little ] relatively for the rate of a silane compound (A) to be excessive, the constituent obtained forms the resist lower layer film with inadequate gas permeability. The constituent obtained as too little [ the rate of a silane compound (A) ] on the other hand has a possibility that the resist lower layer film formed may become the superfluous thing of gas permeability, and may become what has inadequate resistance.

[0043] In order to have the hardenability which needs the constituent obtained, it is required for at least one side of a silane compound (A) and a pyrolysis nature machine content silane compound (B) to have three or more alkoxy groups. The combination with the pyrolysis nature machine content silane compound (B) whose value of b of the general formula (B) which starts the silane compound (A) whose value of a of the general formula (A) concerning a silane compound (A) is 3 or 2, and a pyrolysis nature machine content silane compound (B) from such a viewpoint is 3 or 2 is not desirable, and it is desirable that it is the other combination.

[0044] In the above-mentioned silane compound (A) and a pyrolysis nature machine content silane compound (B), hydrolysis and/or in order to carry out condensation, a catalyst is used. As this catalyst, metal chelate compound, an organic acid, an inorganic acid, an organic base, an inorganic base, etc. can be mentioned.

[0045] As metal chelate compound used as a catalyst For example, TORIETOKISHI monochrome (acetylacetonato) titanium, tree n-propoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Tree iso-propoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Tree n-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, tree sec-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Tree tert-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Diethoxy screw (acetylacetonato) titanium, G n-propoxy screw (acetylacetonato) titanium, G iso-propoxy screw (acetylacetonato) titanium, G n-butoxy screw (acetylacetonato) titanium, G sec-butoxy screw (acetylacetonato) titanium, G tert-butoxy screw (acetylacetonato) titanium, Mono-ethoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod n-propoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod iso-propoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod n-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod sec-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod tert-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, tetrakis (acetylacetonato) titanium, [0046] TORIETOKISHI monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, tree n-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Tree iso-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Tree n-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, tree sec-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Tree tert-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Diethoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G n-propoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G iso-propoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G n-butoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G sec-butoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G tert-butoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, Mono-ethoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod n-propoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod iso-propoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod n-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod sec-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod tert-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Tetrakis (ethyl acetoacetate) titanium, monochrome (acetylacetonato) tris (ethyl acetoacetate) titanium, Titanium chelate compound, such as screw (acetylacetonato) screw (ethyl acetoacetate) titanium and tris (acetylacetonato) monochrome (ethyl acetoacetate) titanium;

[0047] A TORIETOKISHI monochrome (acetylacetonato) zirconium, a tree n-propoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree iso-propoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree n-butoxy

monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree sec-butoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree tert-butoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A diethoxy screw (acetylacetonato) zirconium, a G n-propoxy screw (acetylacetonato) zirconium, A G iso-propoxy screw (acetylacetonato) zirconium, A G n-butoxy screw (acetylacetonato) zirconium, a G sec-butoxy screw (acetylacetonato) zirconium, A G tert-butoxy screw (acetylacetonato) zirconium, A mono-ethoxy tris (acetylacetonato) zirconium, a Monod n-propoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod iso-propoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod n-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod sec-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, a Monod tert-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, a tetrakis (acetylacetonato) zirconium, [0048] A TORIETOKISHI monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, a tree n-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree iso-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree n-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree sec-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree tert-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A diethoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, a G n-propoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, A G iso-propoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, A G n-butoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, A G sec-butoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, A G tert-butoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, A mono-ethoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, a Monod n-propoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod iso-propoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod n-butoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod sec-butoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium,

---

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-207296  
(P2002-207296A)

(43)公開日 平成14年7月26日(2002.7.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2001-341741(P2001-341741)  
(22)出願日 平成13年11月7日(2001.11.7)  
(31)優先権主張番号 特願2000-339982(P2000-339982)  
(32)優先日 平成12年11月8日(2000.11.8)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004178  
ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(72)発明者 今野 圭二  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエ  
スアール株式会社内  
(72)発明者 河口 和雄  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエ  
スアール株式会社内  
(74)代理人 100078754  
弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト下層膜用組成物およびその製造方法、並びにレジスト下層膜およびその製造方法

(57)【要約】

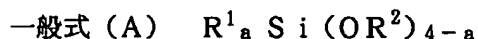
【課題】 良好なガス透過性を有すると共に、レジスト膜との密着性に優れ、レジスト膜現像用現像液に対する耐性に優れたレジスト下層膜用組成物およびその製造方法、並びにレジスト下層膜およびその製造方法の提供。

【解決手段】 レジスト下層膜用組成物は、特定のシラン化合物および熱分解性有機基を含有する他の特定のシラン化合物の加水分解物および/またはその縮合物よりなる膜形成成分を含有してなり、加熱により、膜形成成分が硬化すると共に熱分解性有機基からガスが発生して多孔質シリカ膜が形成される。熱分解性有機基は、分解温度が200～400℃であることが好ましい。形成されるレジスト下層膜の密度は0.7～1.8g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。レジスト下層膜は、上記の組成物による薄膜を熱分解性有機基の分解温度以上の温度に加熱することにより、形成される。

## 【特許請求の範囲】

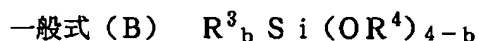
【請求項1】 下記一般式(A)で表されるシラン化合物(A)および下記一般式(B)で表される熱分解性基含有シラン化合物(B)の加水分解物および/またはその縮合物よりなる膜形成成分を含有してなり、加熱により、膜形成成分が硬化すると共に熱分解性基含有シラン化合物(B)がガスを発生して孔を形成することにより、多孔質シリカ膜が形成されることを特徴とするレジスト下層膜用組成物。

## 【化1】



〔R<sup>1</sup>は、水素原子、フッ素原子または1価の有機基(ただし後記一般式(B)のR<sup>3</sup>として定義される熱分解性有機基を除く。)を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは0〜3の整数を表す。〕

## 【化2】



〔R<sup>3</sup>は、200〜400℃で分解する1価の熱分解性有機基を示し、R<sup>4</sup>は1価の有機基を示し、bは1〜3の整数を表す。〕

【請求項2】 熱分解性基含有シラン化合物(B)は、一般式(B)において、R<sup>3</sup>が、環状脂肪族基を含む熱分解性有機基、炭素数6〜25の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族基を含む熱分解性有機基、または、炭素数2〜12のエーテル結合含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖を含む熱分解性有機基であるシラン化合物であることを特徴とする請求項1記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項3】 紫外光の照射および加熱の少なくとも一方により酸を発生する酸発生化合物を更に含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項4】 請求項1に記載のシラン化合物(A)および熱分解性基含有シラン化合物(B)を、有機溶剤中において、水および触媒の存在下に加水分解および部分縮合させる工程を有することを特徴とするレジスト下層膜用組成物の製造方法。

【請求項5】 請求項1〜請求項3のいずれかに記載のレジスト下層膜用組成物により形成された薄膜が加熱されることにより硬化されて形成され、密度が0.7〜1.8g/cm<sup>3</sup>である多孔質シリカ膜よりなることを特徴とするレジスト下層膜。

【請求項6】 請求項1〜請求項3のいずれかに記載のレジスト下層膜用組成物により薄膜を形成し、この薄膜を、当該組成物に含有される熱分解性基含有シラン化合物(B)の熱分解性有機基の分解温度以上の温度に加熱することにより、膜形成成分を硬化させると共にガスを発生させて孔を形成することにより、多孔質シリカ膜を

形成することを特徴とするレジスト下層膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加工対象基体にレジストパターンを形成する際に、その下地となる下層膜を形成するためのレジスト下層膜用組成物およびその製造方法、並びにレジスト下層膜およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体用素子の製造などにおけるパターン形成においては、リソグラフィ技術、レジスト現像プロセスおよびエッチング技術を適用するパターン転写法により、有機材料や無機材料よりなる加工対象基体に対して所要の微細加工が行われている。しかしながら、回路基板における半導体素子などの高集積化が進むに従って、露光工程において光マスクのパターンを正確にレジスト膜に転写することが困難となり、例えば、加工対象基体に対する微細加工プロセスにおいて、レジスト膜中に形成される光の定在波の影響によりパターンの寸法に誤差(狂い)が生じることがある。そして、このような定在波の影響を軽減するために、レジスト膜と加工対象基体の表面との間に反射防止膜を形成することが知られている。

【0003】一方、シリコン酸化膜や無機層間絶縁膜などが形成された加工対象基体を加工する工程ではレジストパターンがマスクとして用いられるが、パターンの微細化に伴ってレジスト膜の厚みを小さくすることが必要であるために当該レジスト膜に十分なマスク性能を得ることができず、その結果、加工対象基体にダメージを与えずに所要の微細加工を施すことが困難となる。そこで、加工対象である基体の酸化膜上に酸化膜・層間絶縁膜加工用下層膜を形成してこれにレジストパターンを転写し、当該加工用下層膜をマスクとして用いて、酸化膜や層間絶縁膜をドライエッチングするプロセスが行われる。ここに加工用下層膜とは、下層反射防止膜を兼ねるものや反射防止膜の下層に形成される膜である。然るに、このプロセスにおいては、レジスト膜と加工用下層膜のエッチング速度が近似しているため、レジスト膜と加工用下層膜との間に、当該加工用下層膜それ自体を加工するためのマスク層を形成することが提案されている。具体的には、例えば酸化膜上に、加工用下層膜、下層膜加工用マスクおよびレジスト膜をこの順に積層してなる多層膜構造を形成する方法が提案されている。

【0004】このような構成の多層膜構造における各層にパターンを形成するプロセスは、表層のレジスト膜に対するものは一般に現像液を用いたウェットプロセスであるが、加工用下層膜以下の層に対するものは、エッチングガスを用いたドライプロセスであり、下層膜加工用マスクと加工用下層膜とを選択的にエッチングするために、通常、下層膜加工用マスクのパターンを形成するた

めにはアルキルフッ素系ガス種が用いられ、加工用下層膜のパターンを形成するためには、エッチングガス種を変更して酸素ガスをを用いたアッシングが行われる。

【0005】しかしながら、この加工用下層膜をアッシングするプロセスにおいては、当該下層膜加工用マスクが破壊されることがあり、微細なパターンを正確に形成することが困難である。その原因を究明したところ、当該下層膜加工用マスクが密度の高いものであって十分なガス透過性を有していないことが理由であることが判明した。また、下層膜加工用マスクに対しては、他の特性として、裾引きなどのない良好なレジストパターンが形成されること、レジストとの密着性に優れること、加工用下層膜のための加工用マスクとして十分なマスク性能を有すること、並びに当該下層膜加工用マスクを形成する溶液が優れた保存安定性を有することが要求されるが、これらのすべてを満たす材料は知られていない。

【0006】

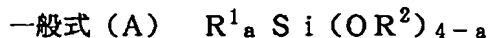
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、良好なガス透過性を有すると共に、レジスト膜との密着性に優れ、レジスト膜の現像に供される現像液に対する耐性に優れたレジスト下層膜用組成物およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、良好なガス透過性を有すると共に、レジスト膜との密着性に優れ、レジスト膜の現像に供される現像液に対する耐性に優れたレジスト下層膜およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト下層膜用組成物は、下記一般式(A)で表されるシラン化合物(A)および下記一般式(B)で表される熱分解性基含有シラン化合物(B)の加水分解物および/またはその縮合物よりなる膜形成成分を含有してなり、加熱により、膜形成成分が硬化すると共に熱分解性基含有シラン化合物(B)がガスを発生して孔を形成することにより、多孔質シリカ膜が形成されることを特徴とする。

【0008】

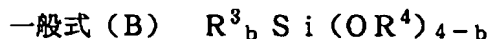
【化3】



〔R<sup>1</sup> は、水素原子、フッ素原子または1価の有機基(ただし後記一般式(B)のR<sup>3</sup>として定義される熱分解性有機基を除く。)を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは0~3の整数を表す。〕

【0009】

【化4】



〔R<sup>3</sup> は、200~400℃で分解する1価の熱分解性有機基を示し、R<sup>4</sup>は1価の有機基を示し、bは1~3

の整数を表す。〕

【0010】上記のレジスト下層膜用組成物において、熱分解性基含有シラン化合物(B)は、一般式(B)において、R<sup>3</sup>が、環状脂肪族基を含む熱分解性有機基、炭素数6~25の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族基を含む熱分解性有機基、または、炭素数2~12のエーテル結合含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖を含む熱分解性有機基であるシラン化合物であることが好ましい。

【0011】上記のレジスト下層膜用組成物は、紫外光の照射および加熱の少なくとも一方により酸を発生する酸発生化合物を更に含有することが好ましい。

【0012】本発明のレジスト下層膜用組成物の製造方法は、上記のシラン化合物(A)および熱分解性基含有シラン化合物(B)を、有機溶剤中において、水および触媒の存在下に加水分解および部分縮合させる工程を有することを特徴とする。

【0013】本発明のレジスト下層膜は、上記のレジスト下層膜用組成物により形成された薄膜が加熱されることにより硬化されて形成され、密度が0.7~1.8g/cm<sup>3</sup>である多孔質シリカ膜よりなることを特徴とする。

【0014】本発明のレジスト下層膜の製造方法は、上記のレジスト下層膜用組成物により薄膜を形成し、この薄膜を、当該組成物に含有される熱分解性基含有シラン化合物(B)の熱分解性有機基の分解温度以上の温度に加熱することにより、膜形成成分を硬化させると共にガスを発生させて孔を形成することにより、多孔質シリカ膜を製造することを特徴とする。

【0015】

【作用】上記のレジスト下層膜用組成物は、加工対象基体形成されるレジスト膜の下地層の形成に用いられるが、当該組成物は、シラン化合物の加水分解および部分縮合されたものよりなる膜形成成分を含有するところ、当該膜形成成分の一部として、熱分解性基を含有するシラン化合物(B)を含有するため、膜形成成分が加熱により硬化されるときに当該シラン化合物(B)からガスが発生する結果、多数あるいは無数の孔が形成された比較的低密度を有する多孔質シリカ膜が形成され、結局、適度のガス透過性を有するレジスト下層膜が形成される。従って、このレジスト下層膜は、エッチングガスが十分に透過することにより、下層の加工用下層膜に対して所要のガスエッチングを確実にかつ容易に達成することができる。

【0016】また、上記のレジスト下層膜用組成物は、膜形成成分が特定のシラン化合物による加水分解物および/または縮合物よりなるものであるため、多孔質でありながらレジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するためのアッシング用酸素ガスに対して十分に大きな耐性を有し、レジスト膜に再現性の

高いレジストパターンが形成されるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性が得られる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のレジスト下層膜用組成物は、特定のシラン化合物(A)と、熱分解性有機基を有する熱分解性基含有シラン化合物(B)とによる膜形成成分により構成される。

【0018】本発明において、レジスト下層膜用組成物の膜形成成分としては、上記一般式(A)で表されるシラン化合物(A)および上記一般式(B)で表される熱分解性基含有シラン化合物(B)の両者の加水分解物および/またはその縮合物が用いられる。

【0019】シラン化合物(A)に係る一般式(A)において、 $R^1$  は、水素原子、フッ素原子または1価の有機基であり、 $R^2$  は1価の有機基であって、1価の有機基の例としては、アリール基、アルキル基およびグリシジル基などを挙げることができる。ただし、 $R^1$  が1価の有機基である場合に、当該有機基は、一般式(B)の $R^3$  として定義される熱分解性有機基以外のもの、すなわち200~400℃で分解する1価の熱分解性有機基以外のものである。ここに、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基などの炭素数1~5のアルキル基を挙げることができる。これらのアルキル基は直鎖状であっても、分岐していてもよく、更に水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されたフッ化アルキル基であってもよい。また、アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基およびフルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0020】一般式(A)で表されるシラン化合物(A)の例としては、下記のシラン化合物(1)~(5)を挙げることができる。

#### シラン化合物(1)

一般式(A)において、aが1、 $R^1$  が水素原子またはフッ素原子、 $R^2$  が炭素数1~5のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-i so-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシランおよびフルオロトリフェノキシシランなどを挙げることができる。

#### 【0021】シラン化合物(2)

一般式(A)において、aが0、 $R^2$  が炭素数1~5のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランおよびテトラフェノキシシランなどを挙げることができる。

#### 【0022】シラン化合物(3)

一般式(A)において、aが1、 $R^1$  が炭素数1~5のアルキル基または置換アルキル基、ビニル基またはフェニル基であり、 $R^2$  が炭素数1~5のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i so-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-i so-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-i so-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-i so-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i so-プロピルトリメトキシシラン、i so-プロピルトリエトキシシラン、i so-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i so-プロピルトリ-i so-プロポキシシラン、i so-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i so-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i so-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i so-プロピルトリフェノキシシラン、

【0023】n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-i so-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチ



ル-iso-トリエトキシシラン、sec-ブチル-トリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチル-トリ-iso-プロポキシシラン、sec-ブチル-トリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチル-トリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチル-トリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチル-トリ-フェノキシシラン、tert-ブチル-トリ-メトキシシラン、tert-ブチル-トリ-エトキシシラン、tert-ブチル-トリ-n-プロポキシシラン、tert-ブチル-トリ-iso-プロポキシシラン、tert-ブチル-トリ-n-ブトキシシラン、tert-ブチル-トリ-sec-ブトキシシラン、tert-ブチル-トリ-tert-ブトキシシラン、tert-ブチル-トリ-フェノキシシラン、フェニル-トリ-メトキシシラン、フェニル-トリ-エトキシシラン、フェニル-トリ-n-プロポキシシラン、フェニル-トリ-iso-プロポキシシラン、フェニル-トリ-n-ブトキシシラン、フェニル-トリ-sec-ブトキシシラン、フェニル-トリ-tert-ブトキシシラン、フェニル-トリ-フェノキシシラン、 $\gamma$ -アミノ-プロピル-トリ-メトキシシラン、 $\gamma$ -アミノ-プロピル-トリ-エトキシシラン、 $\gamma$ -グリシド-キシプロピル-トリ-メトキシシラン、 $\gamma$ -グリシド-キシプロピル-トリ-エトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロ-プロピル-トリ-メトキシシランおよび $\gamma$ -トリフロロ-プロピル-トリ-エトキシシランなどを挙げることができる。

#### 【0024】シラン化合物(4)

一般式(A)において、aが2、R<sup>1</sup>が炭素数1~5のアルキル基または置換アルキル基、ビニル基またはフェニル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数1~5のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジメチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジメチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピルジメトキシシラン、ジ-iso-プロピルジエトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-

iso-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-フェノキシシラン、

【0025】ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジ $\gamma$ -アミノ-プロピルジメトキシシラン、ジ $\gamma$ -アミノ-プロピルジエトキシシラン、ジ $\gamma$ -グリシド-キシプロピルジメトキシシラン、ジ $\gamma$ -グリシド-キシプロピルジエトキシシラン、ジ $\gamma$ -トリフロロ-プロピルジメトキシシランおよびジ $\gamma$ -トリフロロ-プロピルジエトキシシランなどを挙げることができる。

#### 【0026】シラン化合物(5)

一般式(A)において、aが3、R<sup>1</sup>が炭素数1~5のアルキル基または置換アルキル基、ビニル基またはフェニル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数1~5のアルキル基またはフェニル基であるシラン化合物

その具体例としては、例えばトリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノ-n-プロポキシシラン、トリメチルモノ-iso-プロポキシシラン、トリメチルモノ-n-ブトキシシラン、トリメチルモノ-sec-ブトキシシラン、トリメチルモノ-tert-ブトキシシラン、トリメチルモノフェノキシシラン、トリエチルモノメトキシシラ

ン、トリエチルモノエトキシシラン、トリエチルモノ-*n*-プロポキシシラン、トリエチルモノ-*iso*-プロポキシシラン、トリエチルモノ-*n*-ブトキシシラン、トリエチルモノ-*sec*-ブトキシシラン、トリエチルモノ-*tert*-ブトキシシラン、トリエチルモノフェノキシシラン、トリ-*n*-プロピルモノ-*n*-プロピルメトキシシラン、トリ-*n*-プロピルモノ-*n*-エトキシシラン、トリ-*n*-プロピルモノ-*n*-プロポキシシラン、トリ-*iso*-プロピルモノ-*n*-プロポキシシラン、トリ-*n*-プロピルモノ-*n*-ブトキシシラン、トリ-*n*-プロピルモノ-*tert*-ブトキシシラン、トリ-*n*-プロピルモノ-*sec*-ブトキシシラン、トリ-*n*-プロピルモノフェノキシシラン、トリ-*iso*-プロピルモノメトキシシラン、トリ-*iso*-プロピルモノ-*n*-プロポキシシラン、トリ-*iso*-プロピルモノ-*iso*-プロポキシシラン、トリ-*iso*-プロピルモノ-*n*-ブトキシシラン、トリ-*iso*-プロピルモノ-*sec*-ブトキシシラン、トリ-*iso*-プロピルモノ-*tert*-ブトキシシラン、トリ-*iso*-プロピルモノフェノキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシラン、トリフェニルモノ-*n*-プロポキシシラン、トリフェニルモノ-*iso*-プロポキシシラン、トリフェニルモノ-*n*-ブトキシシラン、トリフェニルモノ-*sec*-ブトキシシラン、トリフェニルモノ-*tert*-ブトキシシランおよびトリフェニルモノフェノキシシランなどを挙げることができる。

【0027】以上のうち、シラン化合物(2)として好ましいものは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*iso*-プロポキシシランおよびテトラフェノキシシランである。シラン化合物(3)として好ましいものは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*iso*-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*iso*-プロピルトリメトキシシラン、*iso*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*iso*-ブチルトリメトキシシラン、*iso*-ブチルトリエトキシシラン、*tert*-ブチルトリメトキシシラン、*tert*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニルトリエトキシシランである。シラン化合物(4)として好ましいものは、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランおよびジフェニルジエトキシシランである。シラン化合物(5)として好ましいものは、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラ

ン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシランおよびトリフェニルモノエトキシシランである。

【0028】以上のシラン化合物(A)は、1種のみでなく、2種以上を併用してもよい。そして、一般式

(A)におけるaの値が2のシラン化合物(A)であるモノアルコキシシランまたはaの値が3のシラン化合物(A)であるジアルコキシシランを用いる場合には、必要な硬化性を有する組成物を得るために、aの値が0~1のシラン化合物(A)であるテトラアルコキシシランおよびトリアルコキシシランのいずれか1種または2種以上を併用することが好ましい。この場合におけるモノアルコキシシランまたはジアルコキシシランの割合は、シラン化合物(A)全体の1~50質量%の範囲とされる。また、この場合以外の2種以上のシラン化合物

(A)を用いる場合には、その相対的割合は、特に限定されるものではない。なお、後述する熱分解性基含有シラン化合物(B)の種類によって、必要な硬化性を有する組成物が得られる場合は、シラン化合物(A)としてモノアルコキシシランまたはジアルコキシシランのみを用いることも可能である。

【0029】本発明においては、膜形成成分を構成するシラン化合物として、上記のシラン化合物(A)によるものに加え、上記一般式(B)で表される熱分解性基含有シラン化合物(B)の加水分解物および/またはその縮合物が必須成分として用いられる。上記一般式(B)において、熱分解性有機基R<sup>3</sup>は、200℃~400℃で分解する1価の有機基を示し、具体的には、炭素数6~25のアルキル基、環状脂肪族基を含む基、または炭素数2~12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖を含む基を示す。

【0030】一般式(B)において、R<sup>3</sup>が分解温度が200℃未満の基であるシラン化合物を用いる場合には、当該シラン化合物は、膜形成成分が硬化する前にガスを発生させてしまうために所要の孔が膜に形成されず、一方、熱分解性有機基の分解温度が400℃を超えるシラン化合物を用いると、それがガスを発生する前に膜形成成分の硬化が大幅に進行してしまうために塗膜に孔が形成されることが困難であり、従って、いずれの場合も、所要のガス透過性を有するレジスト下層膜を得ることが困難である。以下に熱分解性基含有シラン化合物(B)の具体例を示すが、これらは、1種あるいは2種以上を併用してもよい。

【0031】熱分解性有機基R<sup>3</sup>が炭素数6~25のアルキル基である場合に、当該アルキル基は直鎖状であっても分岐状であってもよく、その例としてはヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などを挙げることができる。この場合のシラン化合物(B)の例としては、例えばヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラ

ン、ヘキシルトリブトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、ヘプチルトリブトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリブトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、ノニルトリブトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルトリブトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリブトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシランおよびオクタデシルトリブトキシシランなどを挙げることができる。これらのうち、好ましいものとしては、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリブトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランおよびオクタデシルトリエトキシシランを挙げることができる。

【0032】 $R^3$  が炭素数2～12のエーテル結合含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖を含む基である場合に、当該基は末端に官能基を有するものであってもよく、その例としては(ポリエチレンオキシ)プロピル基、(ポリプロピレンオキシ)プロピル基、(ポリテトラメチレンオキシ)プロピル基、(ポリエチレンオキシ)エチル基、(ポリプロピレンオキシ)エチル基、(ポリテトラメチレンオキシ)エチル基、(ポリエチレンオキシ)メチル基、(ポリプロピレンオキシ)メチル基および(ポリテトラメチレンオキシ)メチル基などを挙げることができる。

【0033】この場合のシラン化合物(B)の例としては、例えば(ポリエチレンオキシプロピル)トリメトキシシラン、ビス(ポリエチレンオキシプロピル)ジメトキシシラン、トリス(ポリエチレンオキシプロピル)メトキシシラン、(ポリエチレンオキシプロピル)トリエトキシシラン、ビス(ポリエチレンオキシプロピル)ジエトキシシラン、トリス(ポリエチレンオキシプロピル)エトキシシラン、(ポリプロピレンオキシプロピル)トリメトキシシラン、ビス(ポリプロピレンオキシプロピル)ジメトキシシラン、トリス(ポリプロピレンオキシプロピル)メトキシシラン、(ポリプロピレンオキシプロピル)トリエトキシシラン、ビス(ポリプロピレンオキシプロピル)ジエトキシシラン、トリス(ポリプロピレンオキシプロピル)エトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシプロピル)トリメトキシシラン、ビス(ポリテトラメチレンオキシプロピル)ジメトキシシラン、トリス(ポリテトラメチレンオキシプロピル)メ

トキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシプロピル)トリエトキシシラン、ビス(ポリテトラメチレンオキシプロピル)ジエトキシシラン、トリス(ポリテトラメチレンオキシプロピル)エトキシシラン、(ポリエチレンオキシエチル)トリメトキシシラン、ビス(ポリエチレンオキシエチル)ジメトキシシラン、トリス(ポリエチレンオキシエチル)メトキシシラン、(ポリエチレンオキシエチル)トリエトキシシラン、ビス(ポリエチレンオキシエチル)ジエトキシシラン、トリス(ポリエチレンオキシエチル)エトキシシラン、(ポリプロピレンオキシエチル)トリメトキシシラン、ビス(ポリプロピレンオキシエチル)ジメトキシシラン、トリス(ポリプロピレンオキシエチル)メトキシシラン、(ポリプロピレンオキシエチル)トリエトキシシラン、ビス(ポリプロピレンオキシエチル)ジエトキシシラン、トリス(ポリプロピレンオキシエチル)エトキシシラン、

【0034】(ポリテトラメチレンオキシエチル)トリメトキシシラン、ビス(ポリテトラメチレンオキシエチル)ジメトキシシラン、トリス(ポリテトラメチレンオキシエチル)メトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシエチル)トリエトキシシラン、ビス(ポリテトラメチレンオキシエチル)ジエトキシシラン、トリス(ポリエチレンオキシメチル)トリメトキシシラン、ビス(ポリエチレンオキシメチル)ジメトキシシラン、トリス(ポリエチレンオキシメチル)メトキシシラン、(ポリエチレンオキシメチル)トリエトキシシラン、ビス(ポリエチレンオキシメチル)ジエトキシシラン、トリス(ポリエチレンオキシメチル)エトキシシラン、(ポリプロピレンオキシメチル)トリメトキシシラン、ビス(ポリプロピレンオキシメチル)ジメトキシシラン、トリス(ポリプロピレンオキシメチル)メトキシシラン、(ポリプロピレンオキシメチル)トリエトキシシラン、ビス(ポリプロピレンオキシメチル)ジエトキシシラン、トリス(ポリプロピレンオキシメチル)エトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシメチル)トリメトキシシラン、ビス(ポリテトラメチレンオキシメチル)ジメトキシシラン、トリス(ポリテトラメチレンオキシメチル)メトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシメチル)トリメトキシシラン、ビス(ポリテトラメチレンオキシメチル)ジメトキシシラン、およびトリス(ポリテトラメチレンオキシメチル)メトキシシランなどを挙げることができる。

【0035】これらのうち、好ましいものとしては、(ポリエチレンオキシプロピル)トリメトキシシラン、(ポリエチレンオキシプロピル)トリエトキシシラン、(ポリプロピレンオキシプロピル)トリメトキシシラン、(ポリプロピレンオキシプロピル)トリエトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシプロピル)トリメトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシプロピル)ト

リエトキシシラン、(ポリエチレンオキシエチル)トリメトキシシラン、(ポリエチレンオキシメチル)トリエトキシシラン、(ポリプロピレンオキシエチル)トリメトキシシラン、(ポリプロピレンオキシメチル)トリエトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシエチル)トリメトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシメチル)トリエトキシシラン、(ポリエチレンオキシメチル)トリメトキシシラン、(ポリエチレンオキシメチル)トリエトキシシラン、(ポリプロピレンオキシメチル)トリメトキシシラン、(ポリプロピレンオキシメチル)トリエトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシメチル)トリメトキシシラン、(ポリテトラメチレンオキシメチル)トリメトキシシランなどを挙げることができる。

【0036】 $R^3$  が環状脂肪族基を含む基である場合に、当該基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタジエニル基、シクロヘキセニル基、アダマンチル基、ビスシクロヘプチル基およびビスシクロヘプテニル基などを挙げることができる。

【0037】この場合のシラン化合物(B)の例としては、例えばシクロプロピルトリメトキシシラン、ジシクロプロピルジメトキシシラン、トリシクロプロピルトリメトキシシラン、シクロプロピルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロプロピルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロプロピルメチル)メトキシシラン、シクロプロピルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロプロピルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロプロピルエチル)メトキシシラン、シクロブチルトリメトキシシラン、ジシクロブチルジメトキシシラン、トリシクロブチルトリメトキシシラン、ビス(シクロブチルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロブチルメチル)メトキシシラン、シクロブチルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロブチルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロブチルエチル)メトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルトリメトキシシラン、トリシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロペンチルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロペンチルメチル)メトキシシラン、シクロペンチルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロペンチルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロペンチルエチル)メトキシシラン、シクロペンテニルトリメトキシシラン、シクロペンテニルトリエトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペンテニルジエトキシシラン、トリシクロペンテニルトリメトキシシラン、シクロペン

テニルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロペンテニルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロペンテニルメチル)メトキシシラン、シクロペンテニルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロペンテニルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロペンテニルエチル)メトキシシラン、

【0038】シクロペンタジエニルトリメトキシシラン、シクロペンタジエニルトリエトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジエトキシシラン、シクロペンタジエニルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロペンタジエニルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロペンタジエニルメチル)メトキシシラン、シクロペンタジエニルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロペンタジエニルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロペンタジエニルエチル)メトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、トリシクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロヘキシルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロヘキシルメチル)メトキシシラン、シクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロヘキシルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロヘキシルエチル)メトキシシラン、シクロヘプチルトリメトキシシラン、シクロヘプチルトリエトキシシラン、ジシクロヘプチルジメトキシシラン、ジシクロヘプチルジエトキシシラン、トリシクロヘプチルトリメトキシシラン、シクロヘプチルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロヘプチルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロヘプチルメチル)メトキシシラン、シクロヘプチルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロヘプチルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロヘプチルエチル)メトキシシラン、シクロオクチルトリメトキシシラン、シクロオクチルトリエトキシシラン、ジシクロオクチルジメトキシシラン、ジシクロオクチルジエトキシシラン、トリシクロオクチルトリメトキシシラン、シクロオクチルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロオクチルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロオクチルメチル)メトキシシラン、シクロオクチルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロオクチルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロオクチルエチル)メトキシシラン、

【0039】シクロヘキセニルトリメトキシシラン、シクロヘキセニルトリエトキシシラン、ジシクロヘキセニルジメトキシシラン、ジシクロヘキセニルジエトキシシラン、トリシクロヘキセニルトリメトキシシラン、シクロヘキセニルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロヘキセニルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロヘキセニルメチル)メトキシシラン、シクロヘキセニルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロヘキセニルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロヘキセニルエチル)メトキシシラン、

ルトリメトキシシラン、ビス(シクロヘキセニルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロヘキセニルエチル)メトキシシラン、シクロオクタジエニルトリメトキシシラン、シクロオクタジエニルトリエトキシシラン、ジシクロオクタジエニルジメトキシシラン、ジシクロオクタジエニルジエトキシシラン、トリシクロオクタジエニルメトキシシラン、シクロオクタジエニルメチルトリメトキシシラン、ジ(シクロオクタジエニルメチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロオクタジエニルメチル)メトキシシラン、シクロオクタジエニルエチルトリメトキシシラン、ビス(シクロオクタジエニルエチル)ジメトキシシラン、トリス(シクロオクタジエニルエチル)メトキシシラン、アダマンチルトリメトキシシラン、アダマンチルトリエトキシシラン、ジアダマンチルジメトキシシラン、ジアダマンチルジエトキシシラン、トリアダマンチルメトキシシラン、アダマンチルメチルトリメトキシシラン、ビス(アダマンチルメチル)ジメトキシシラン、トリス(アダマンチルメチル)メトキシシラン、アダマンチルエチルトリメトキシシラン、アダマンチルエチルトリエトキシシラン、ビス(アダマンチルエチル)ジメトキシシラン、ビス(アダマンチルエチル)ジエトキシシラン、トリス(アダマンチルエチル)メトキシシラン、トリス(アダマンチルエチル)エトキシシラン、

【0040】ビシクロヘプチルトリメトキシシラン、ビシクロヘプチルトリエトキシシラン、ジビシクロヘプチルジメトキシシラン、ジビシクロヘプチルジエトキシシラン、トリビシクロヘプチルメトキシシラン、ビシクロヘプチルメチルトリメトキシシラン、ビス(ビシクロヘプチルメチル)ジメトキシシラン、トリス(ビシクロヘプチルメチル)メトキシシラン、ビシクロヘプチルエチルトリメトキシシラン、ビス(ビシクロヘプチルエチル)ジメトキシシラン、トリス(ビシクロヘプチルエチル)メトキシシラン、ビシクロヘプテニルトリメトキシシラン、ビシクロヘプテニルトリエトキシシラン、ジビシクロヘプテニルジメトキシシラン、ジビシクロヘプテニルジエトキシシラン、トリビシクロヘプテニルメトキシシラン、ビシクロヘプテニルメチルトリメトキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニルメチル)ジメトキシシラン、トリス(ビシクロヘプテニルメチル)メトキシシラン、ビシクロヘプテニルエチルトリメトキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニルエチル)ジメトキシシランおよびトリス(ビシクロヘプテニルエチル)メトキシシランなどを挙げることができる。

【0041】これらのうち、好ましいものとしては、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルトリメトキシシラン、ビス(シクロペンチルメチル)ジメトキシシラン、シクロペンテニルトリメトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、シクロペンタジエニルトリ

メトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘプチルトリメトキシシラン、ジシクロヘプチルジメトキシシラン、シクロオクタルトリメトキシシラン、ジシクロオクタルジメトキシシラン、シクロヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロヘキセニルジメトキシシラン、シクロオクタジエニルトリメトキシシラン、ジシクロオクタジエニルジメトキシシラン、アダマンチルトリメトキシシラン、ジアダマンチルジメトキシシラン、アダマンチルメチルトリメトキシシラン、ビス(アダマンチルメチル)ジメトキシシラン、アダマンチルエチルトリメトキシシラン、ビシクロヘプテニルトリメトキシシラン、ビシクロヘプテニルトリエトキシシランおよびジビシクロヘプテニルジメトキシシランなどを挙げることができる。

【0042】本発明において膜形成成分を構成するシラン化合物(A)と、熱分解性基含有シラン化合物(B)との相対的割合の一般的な範囲は、必要とされるガス透過性などの特性を有する多孔質シリカ膜が形成される組成物が得られる範囲とされればよく、従って、具体的な範囲は各シラン化合物の種類によっても異なるが、例えば質量で30~95:10~70であり、50~90:10~50であることが好ましく、特に70~90:10~30であることが好ましい。シラン化合物(A)の割合が過大であると、相対的に熱分解性基含有シラン化合物(B)の割合が過小となる結果、得られる組成物は、ガス透過性が不十分なレジスト下層膜を形成するものとなる。一方、シラン化合物(A)の割合が過小であると、得られる組成物は、形成されるレジスト下層膜がガス透過性の過剰のものとなり、耐性の不十分なものとなるおそれがある。

【0043】得られる組成物が必要な硬化性を有するためには、シラン化合物(A)と熱分解性基含有シラン化合物(B)の少なくとも一方が3つ以上のアルコキシ基を有することが必要である。このような観点から、シラン化合物(A)に係る一般式(A)のaの値が3または2であるシラン化合物(A)と、熱分解性基含有シラン化合物(B)に係る一般式(B)のbの値が3または2である熱分解性基含有シラン化合物(B)との組合せは好ましいものではなく、それ以外の組合せであることが好ましい。

【0044】上記のシラン化合物(A)および熱分解性基含有シラン化合物(B)を加水分解および/または縮合させるためには、触媒が使用される。この触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基および無機塩基などを挙げることができる。

【0045】触媒として用いられる金属キレート化合物としては、例えばトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-isopropoxy・

【0048】トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-is-o-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-is-o-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-is-o-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナ

ート)ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物;トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物;その他を挙げることができる。

【0049】有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸および酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0050】有機塩基としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【0051】これらの触媒のうち、好ましいものは金属キレート化合物、有機酸および無機酸であり、より好ましいものとしては、チタンキレート化合物および有機酸を挙げることができる。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を併用することができる。

【0052】触媒の使用量は、シラン化合物(A)と熱分解性基含有シラン化合物(B)との合計100質量部(完全加水分解縮合物として換算)に対して、通常、0.001~10質量部、好ましくは0.01~10質量部の範囲である。

【0053】本発明のレジスト下層膜用組成物は、シラン化合物(A)および熱分解性基含有シラン化合物(B)の両者を加水分解および部分縮合させる方法により、製造される。この加水分解および部分縮合を行うためには、シラン化合物の全体におけるアルコキシ基1モル当たり0.25~3モル、特に0.3~2.5モルの水を加えることが好ましく、この場合には、得られるレジスト下層膜用組成物によって形成される塗膜が均一性の高いものとなり、また、当該組成物が確実に保存安定

性の高いものとなる。具体的には、シラン化合物(A)および熱分解性基含有シラン化合物(B)を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的に添加すればよい。触媒は、有機溶剤中に予め添加しておいてもよいし、添加される水に溶解あるいは分散させておいてもよい。この加水分解および部分縮合の反応温度は、通常0~100℃、好ましくは15~80℃である。

【0054】ここに、溶剤としては、この種の用途に使用される有機溶媒であれば特に限定されるものではないが、特にプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどが好ましく用いられる。

【0055】本発明のレジスト下層膜用組成物には、酸発生剤を添加することができる。酸発生剤を含有する組成物によれば、レジスト下層膜中において熱または光の作用によって酸が発生するこれにより、レジストパターン形成において、良好なマスクパターンの再現性かつ断面輪郭の矩形性が高いレジストパターンを形成することができるので、好ましい。

【0056】酸発生剤としては、潜在性熱酸発生剤または潜在性光酸発生剤を挙げることができる。潜在性熱酸発生剤は、通常50~450℃、好ましくは200~350℃に加熱することにより酸を発生する化合物であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられる。

【0057】潜在性熱酸発生剤として用いられるスルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩;ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシ



フェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレートなどのベンジルスルホニウム塩；

【0058】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3, 5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩を挙げることができる。

【0059】また、ベンゾチアゾニウム塩の具体例としては3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム テトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾリウム塩を挙げることができる。さらに、上記以外の熱酸発生剤として、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノンを例示できる。

【0060】以上のうち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモ

ネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどが好ましく用いられる。これらの市販品としては、サンエイド SI-L85、同SI-L110、同SI-L145、同SI-L150、同SI-L160（三新化学工業（株）製）などを挙げることができる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0061】潜在性光酸発生剤は、通常、1~100mJ、好ましくは10~50mJのエネルギーの紫外光照射により酸を発生する化合物である。潜在性光酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、ジフェニル(4-メチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0062】ジメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチル-ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフ

ルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0063】4-isopropoxycarbonyloxy-1-naphthyltetrahydrothiopheniumtrifluoromethanesulfonate、4-n-butoxycarbonyloxy-1-naphthyltetrahydrothiopheniumtrifluoromethanesulfonate、4-tert-butoxycarbonyloxy-1-naphthyltetrahydrothiopheniumtrifluoromethanesulfonate、4-(2-tetrahydrofuryloxy)-1-naphthyltetrahydrothiopheniumtrifluoromethanesulfonate、4-(2-tetrahydrothiophenylloxy)-1-naphthyltetrahydrothiopheniumtrifluoromethanesulfonate、4-benzoyloxy-1-naphthyltetrahydrothiopheniumtrifluoromethanesulfonate、1-(naphthylacetate)methyltetrahydrothiopheniumtrifluoromethanesulfonateなどのオニウム塩系光酸発生剤類；フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン含有化合物系光酸発生剤類；

【0064】1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのジアゾケトン化合物系光酸発生剤類；4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフ

エナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどのスルホン酸化合物系光酸発生剤類；ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネートなどのスルホン酸化合物系光酸発生剤類などを挙げることができる。これらは1種単独でも2種以上を併用することができる。

【0065】以上の酸発生剤は、潜在性熱酸発生剤および潜在性光酸発生剤のいずれの場合も、膜形成成分100質量部(完全加水分解縮合物として換算)に対して、通常1~30質量部である。

【0066】本発明のレジスト下層膜用組成物には、更に、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などの補助成分を添加してもよい。コロイド状シリカは、例えば高純度の無水ケイ酸を有機溶媒中に分散した平均粒径が5~30 $\mu$ mのものであり、好ましくは、平均粒径が10~20 $\mu$ m、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このようなコロイド状シリカとしては、例えばメタノールシリカゾル、イソプロパノールシリカゾル(以上、日産化学工業(株)製)、オスカル(触媒化成工業(株)製)などを挙げることができる。コロイド状アルミナとしては、アルミナゾル520、同100、同200(以上、日産化学工業(株)製)、アルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132(以上、川研ファインケミカル(株)製)などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤を挙げることができる。

【0067】本発明のレジスト下層膜用組成物は、加工対象基体に形成されるレジスト膜の下地層の形成に用いられる。具体的には、当該組成物の溶液が、レジスト下層膜を形成すべき表面に塗布されて塗膜が形成され、この塗膜が乾燥された後に加熱されることにより硬化される。そして、この硬化における加熱温度を適宜の温度に制御することによって、膜形成成分中の熱分解性基含有シラン化合物(B)に由来する熱分解性有機基が熱分解されてガスを発生させ、これにより、多数あるいは無数の孔が形成された多孔質シリカ膜よりなるレジスト下層膜が形成される。このレジスト下層膜は、通常、屈折率が1.2~1.6のものである。

【0068】本発明のレジスト下層膜が形成される表面は、当該レジスト下層膜の上にレジスト膜が形成されるものであれば、特に限定されるものではない。具体的な

一例では、当該レジスト下層膜は、加工対象基体の酸化膜上に形成された加工用下層膜の表面に形成され、この場合には、当該レジスト下層膜は下層膜加工用マスクとして用いられる膜を形成する。

【0069】以上のレジスト下層膜の形成プロセスにおいて、塗膜を加熱する温度は、熱分解性基含有シラン化合物(B)の熱分解性有機基 $R^3$ の分解温度より高い温度であることが必要であり、従って200~400℃以上の温度とされるが、実際に用いられるシラン化合物(A)および熱分解性基含有シラン化合物(B)の種類および相対的割合、硬化触媒の種類および割合、他の添加物の種類および割合、その他の条件によって、適宜の温度が選定される。そして、この加熱温度および加熱時間を調整することにより、形成されるレジスト下層膜における多孔質の状態、具体的には形成される孔の平均径および分布の程度を制御されたものとすることができる。

【0070】このようにして形成されるレジスト下層膜を構成する多孔質シリカ膜は、その密度が例えば0.7~1.8g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。このような範囲の比較的低い密度を有することにより、当該レジスト下層膜自体が良好なガス透過性を有するものとなり、従って、エッチングガスが十分に透過することにより、当該レジスト下層膜の下層として形成されている加工用下層膜に対し、所要のガスエッチングを確実にかつ容易に達成することができる。

【0071】また、本発明のレジスト下層膜用組成物は、後述する実施例から明らかなように、膜形成成分が特定のシラン化合物による加水分解物および/または縮合物よりなるものであるため、形成される硬化膜は多孔質でありながらレジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するためのアッシング用酸素ガスに対して十分に大きな耐性を有し、レジスト膜に再現性の高いレジストパターンが形成されるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性が得られる。

【0072】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0073】実施例1

シラン化合物(A)のテトラメトキシシラン55.21gおよび熱分解性基含有シラン化合物(B)のビスクロヘプテニルトリエトキシシラン(トリエトキシシリルノルボルネン)10.74gを有機溶剤のプロピレングリコールモノエチルエーテル190.89gと共に容量500mLのフラスコに入れて溶解させ、その混合液をマグネチックスターラで攪拌しながら60℃に加温した。ここに、熱分解性基含有シラン化合物(B)の熱分解性有機基であるビスクロヘプテニル基の分解温度は350

℃である。この混合液に、触媒のマレイン酸0.99gをイオン交換水42.17gに溶解させた水溶液を1時間かけて加えた。その後、60℃で4時間加水分解および縮合反応させ、得られた反応液を室温まで冷却した。そして、反応によって副生したメタノールおよびエタノール55.99gを反応液から減圧留去した。このような操作によって得られた反応生成液11.88gを、潜在性光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.01gと共にプロピレングリコールモノエチルエーテル17.39gに溶解させ、更にこの溶液を孔径が0.2μmのフィルターでろ過して、レジスト下層膜用組成物を得た。

【0074】実施例2

シラン化合物(A)のテトラメトキシシラン52.58gおよび熱分解性基含有シラン化合物(B)のドデシルトリメトキシシラン16.40gを有機溶剤のプロピレングリコールモノエチルエーテル187.54gと共に容量500mLのフラスコに入れて溶解させ、その混合液をマグネチックスターラで攪拌しながら60℃に加温した。ここに、熱分解性基含有シラン化合物(B)の熱分解性有機基であるドデシル基の分解温度は250℃である。この混合液に、触媒のマレイン酸1.00gをイオン交換水42.48gに溶解させた水溶液を1時間かけて加えた。その後、60℃で4時間加水分解および縮合反応させ、得られた反応液を室温まで冷却した。そして、反応によって副生したメタノール55.77gを反応液から減圧留去した。このような操作によって得られた反応液11.88gを、潜在性光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.01gと共にプロピレングリコールモノエチルエーテル17.39gに溶解させ、更にこの溶液を孔径が0.2μmのフィルターでろ過して、レジスト下層膜用組成物を得た。

【0075】比較例1

(1)シラン化合物(A)に該当するテトラメトキシシラン30.1gおよびシラン化合物(A)に該当するメチルトリエトキシシラン20.1gを有機溶剤のプロピレングリコールモノプロピルエーテル154gに溶解させてスリーワンモーターで攪拌し、溶液の温度を60℃に安定させた。この溶液に、触媒であるマレイン酸0.12gをイオン交換水15.7gに溶解させた水溶液を1時間かけて添加した。その後、60℃で4時間反応させ、反応液を室温まで冷却した。そして、反応によって副生したメタノールを含む溶液51gを反応液から減圧留去し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル51gを加えて反応生成液を得た。

(2)上記(1)で得られた反応生成液50gに潜在性光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.09gを添加し十分攪拌した。この溶液を孔径が0.2μmのフィルターでろ過し

て、レジスト下層膜用組成物を得た。

【0076】比較例2

(1) 熱分解性基含有シラン化合物(B)に該当するシクロヘプチルトリメトキシシラン(シクロヘプチル基の熱分解温度は270℃)12.4gおよびシラン化合物(B)に該当する(ポリエチレンオキシ)プロピルトリメトキシシラン25.1g(ポリエチレンオキシ)プロピル基の熱分解温度は220℃)を有機溶剤のプロピレングリコールモノプロピルエーテル154gに溶解させてスリーワンモーターで攪拌し、溶液の温度を60℃に安定させた。この溶液に、触媒であるマレイン酸0.22gをイオン交換水20.7gに溶解させた水溶液を1時間かけて添加した。その後、60℃で4時間反応させ、反応液を室温まで冷却した。そして、反応によって副生したメタノールを含む溶液61gを反応液から減圧留去し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル61gを加えて反応生成液を得た。

(2) 上記(1)で得られた反応生成液50gに潜在性光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.09gを添加し十分攪拌した。この溶液を孔径が0.2μmのフィルターでろ過して、レジスト下層膜用組成物を得た。

【0077】〔レジスト下層膜用組成物の評価〕以上の場合における実施例1～2および比較例1～2に係るレジスト下層膜用組成物の各々について、下記の項目の評価を行った。

- (1) 膜密度および屈折率
- (2) レジストの密着性
- (3) レジストパターンの再現性
- (4) 耐アルカリ性
- (5) 酸素アッシング耐性
- (6) 溶液の保存安定性

【0078】上記の項目(1)～(6)の評価方法は以下のとおりである。

〔レジストパターンの形成〕試料のレジスト下層膜用組成物を用いて、次のようにしてレジスト下層膜を形成し、更にレジスト膜を形成してレジストパターンを形成した。すなわち、シリコンウェハの表面に、反射防止膜用材料「NFC B007」(ジェイエスアル(株)製)をスピンコーターによって塗布し、190℃のホットプレート上で1分間乾燥させることにより、膜厚が300nmの反射防止膜したものを加工対象基体として用いた。この加工対象基体の反射防止膜の表面に、レジスト下層膜組成物をスピンコーターによって塗布し、200℃のホットプレート上で1分間乾燥させた後、更に300℃のホットプレートにて焼成することにより、膜厚が70nmのレジスト下層膜を形成した。更に、このレジスト下層膜の表面に、ポジ型フォトリソ「M20G」(ジェイエスアル(株)製)を塗布し、130℃で90秒間乾燥することにより、膜厚が700nmのレ

ジスト塗膜を形成し、次いで、(株)ニコン製のKrFエキシマレーザー照射装置を用い、KrFエキシマレーザー(波長248nm)を0.2μmのライン・アンド・スペースパターンを有する石英製の光マスクを介してレジスト塗膜に25mJのエネルギーで照射した。そして、レジスト塗膜を130℃で90秒間加熱処理した後、濃度2.38質量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液よりなる現像液を用いて30秒間現像処理することにより、レジストパターンを形成した。

【0079】(1) 膜密度および屈折率

膜密度はX線散乱法によって測定した。屈折率の値は、光学式屈折計「UV-1280SE」(KLA-Tencor社製)を用いて50点の位置の屈折率を測定し、その平均値を求めた。

【0080】(2) レジストとの密着性

レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジスト下層膜からレジスト膜が剥離していない場合を「良好」、剥離している場合を「不良」と評価した。

【0081】(3) レジストパターンの再現性

レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レーザーが照射された個所にレジストの膜残りが生じておらず、光マスクの0.2μmのライン・アンド・スペースのパターンが忠実に再現されている場合を「良好」、パターンが再現されていない場合を「不良」として評価した。

【0082】(4) 耐アルカリ性評価

現像処理工程において、現像液に浸漬する前のレジスト下層膜の膜厚と、浸漬した後のレジスト下層膜の膜厚とを比較し、両者の差が2nm以下である場合を「良好」、2nmを超える場合を「不良」と評価した。

【0083】(5) 耐酸素アッシング性

レジスト下層膜を、バレル型酸素プラズマ灰化装置「PR-501」(ヤマト科学社製)を用いて、300Wで15秒間酸素アッシング処理を行い、処理前のレジスト下層膜の膜厚と処理後のレジスト下層膜の膜厚との差が10nm以下である場合を「良好」、5nmを超える場合を「不良」と評価した。

【0084】(6) 溶液の保存安定性

実施例1～2および比較例1～2に係るレジスト下層膜用組成物の各々を試料として、溶液の保存安定性を次のようにして求めた。シリコンウェハの表面に、スピンコーターを用いて、回転数2000rpm、20秒間の条件でレジスト下層膜用組成物を塗布し、その後190℃の温度で保持したホットプレートを用いて、当該レジスト下層膜用組成物を塗布したシリコンウェハを2分間加熱処理した。得られたレジスト下層膜について、光学式膜厚計(KLA-Tencor社製、UV-1280SE)を用いて50点の位置で膜厚を測定し、その平均膜厚を求めた。また、温度40℃で1ヶ月間保存した後の

レジスト下層膜用組成物を用いて、上記と同様にしてレジスト下層膜を形成して膜厚を測定し、その平均膜厚を求めた。そして、保存前のレジスト下層膜用組成物による塗膜の平均膜厚 $T_0$ と保存後のレジスト下層膜用組成物による塗膜の平均膜厚 $T$ との差 $(T-T_0)$ を求め、平均膜厚 $T_0$ に対するその差の大きさの割合 $[(T-T_0)/T_0]$ を膜厚変化率として算出し、その値が10%以下である場合を「良好」、10%を超える場合を「不良」と評価した。

【0085】評価結果は以下のとおりである。

#### 実施例1

- (1) 膜密度：1.65、屈折率：1.34
- (2) レジストの密着性：良好
- (3) レジストパターンの再現性：良好
- (4) 耐アルカリ性：良好（膜厚変化幅0.4nm）
- (5) 酸素アッシング耐性：良好（膜厚変化幅3.5nm）
- (6) 溶液保存安定性：良好（膜厚増加率3.5%）

#### 【0086】実施例2

- (1) 膜密度：1.55、屈折率：1.32
- (2) レジストの密着性：良好
- (3) レジストパターンの再現性：良好
- (4) 耐アルカリ性：良好（膜厚変化幅0.3nm）
- (5) 酸素アッシング耐性：良好（膜厚変化幅4.5nm）
- (6) 溶液保存安定性：良好（膜厚増加率3.5%）

#### 【0087】比較例1

- (1) 膜密度：2.0、屈折率：1.47
- (2) レジストの密着性：良好
- (3) レジストパターンの再現性：良好
- (4) 耐アルカリ性：良好（膜厚変化幅0.4nm）
- (5) 酸素アッシング耐性：不良（膜剥離）

- (6) 溶液保存安定性：良好（膜厚増加率4.5%）

#### 【0088】比較例2

- (1) 膜密度：0.60、屈折率：1.19
- (2) レジストの密着性：不良
- (3) レジストパターンの再現性：不良
- (4) 耐アルカリ性：不良（膜厚変化幅6nm）
- (5) 酸素アッシング耐性：不良（膜厚変化幅20nm）
- (6) 溶液保存安定性：良好（膜厚増加率3.5%）

【発明の効果】本発明のレジスト下層膜用組成物は、シラン化合物の加水分解および部分縮合されたものよりなる膜形成成分を含有するところ、当該膜形成成分の一部として、熱分解性基を含有するシラン化合物（B）を含有するため、膜形成成分が加熱により硬化されるときに当該シラン化合物（B）からガスが発生する結果、多数あるいは無数の孔が形成された比較的低い密度を有する多孔質シリカ膜が形成され、結局、適度のガス透過性を有するレジスト下層膜が形成される。従って、このレジスト下層膜は、エッチングガスが十分に透過することにより、下層の加工用下層膜に対して所要のガスエッチングを確実にかつ容易に達成することができる。

【0090】また、本発明のレジスト下層膜用組成物は、膜形成成分が特定のシラン化合物による加水分解物および／または縮合物よりなるものであるため、多孔質でありながらレジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するためのアッシング用酸素ガスに対して十分に大きな耐性を有し、レジスト膜に再現性の高いレジストパターンが形成されるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性が得られる。

#### フロントページの続き

- (72)発明者 田中 正人  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 小林 泰隆  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

- (72)発明者 林 明弘  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
  - (72)発明者 杉田 光  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
  - (72)発明者 橋口 裕一  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- Fターム(参考) 2H025 AA14 AB16 DA40 FA14 FA41